

Claims OF DE914325

PATENT CLAIM: Procedure for the production of nitrogenous polymerization products, thereby characterized, which one merisiert connections, which contain the Äthyleniminrest in or several times, with Oxonium, ammonium or Sulfoniumsalzen with with difficulty polarizable anion as catalysts poly.

Description OF DE914325

Procedure for the production of nitrogenous polymerization products it was found that one merisationsprodukten to valuable Poly arrive can, if one polymerizes connections, which contain the Äthyleniminrest in or more of mark, with Oxonium, ammonium or Sulfoniumsalzen with with difficulty polarizable anion as catalysts.

As connections, which contain the Äthyleniminrest in or several times, for example following groups of bodies are called: Mono or Diäthylenharnstoffe, like them by conversion by mono or Diisocyanaten with Äthylenimin in accordance with the patent specifications 681 520 and 753,128 to be manufactured knows, conversion product of Äthylenimin with ketene (patent specification 735 008), the conversion product of Äthylenimin with ISO cyanic acid in accordance with Patent870 855, conversion products of Carbamid Säurechloriden with Äthylenimin, disubstituierten at the nitrogen, in accordance with patent 858,847, conversion products of Dicarbamidsäurechloriden with Äthylenimin in accordance with patent 892,135, conversion products of for example 4-Isocyanato-phenyl methylcarbamidsäurechlorid with Äthylenimin in accordance with patent 850613, accumulation products of ethylen imin at connections with reactive coals material double bonds in accordance with patent 849,407, around setting products of for example Phosphoroxo chloride, phosgene, Thionylchlorid and Sulfurylchlorid with Äthylenimin in accordance with patent 863 055, the around setting product of Cyanurchlorid with Äthylimin in accordance with patent 859025, conversion products of for example Phosphorsäurediäthylamidichlorid or Phosphorsäureäthylesterdichlorid with Äthylenimin in accordance with patent 854,651, accumulation products of Äthylenimin at u, ss-Olefincarbonsäureester of more wertigen alcohols in accordance with patent 836,353; other Äthyliminverbindungen, as they are mentioned in the patent 888170.

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND



AUSGEGEBEN AM

1. JULI 1954

DEUTSCHES PATENTAMT

PATENTSCHRIFT

Nr. 914 325

KLASSE 39c GRUPPE 15

p 54673 IVc / 39c D

Dr. Herbert Bestian, Frankfurt/M.-Höchst und
Dr. Kurt Karrenbauer, Frankfurt/M.-Unterliederbach
sind als Erfinder genannt worden

Farbwerke Hoechst Aktiengesellschaft
vormals Meister Lucius & Brüning, Frankfurt/M.-Höchst

Verfahren zur Herstellung stickstoffhaltiger Polymerisationsprodukte

Patentiert im Gebiet der Bundesrepublik Deutschland vom 13. September 1949 an

Patentanmeldung bekanntgemacht am 26. November 1953

Patenterteilung bekanntgemacht am 20. Mai 1954

Es wurde gefunden, daß man zu wertvollen Polymerisationsprodukten gelangen kann, wenn man Verbindungen, die den Äthyleniminrest ein- oder mehrmals enthalten, mit Oxonium-, Ammonium- oder Sulfoniumsalzen mit schwer polarisierbarem Anion als Katalysatoren polymerisiert.

Als Verbindungen, die den Äthyleniminrest ein- oder mehrmals enthalten, werden beispielsweise nachstehende Körpergruppen genannt:

- 10 Mono- oder Diäthylenharnstoffe, wie sie durch Umsetzung von Mono- oder Diisocyanaten mit Äthylenimin gemäß den Patentschriften 681 520 und 753 128 hergestellt werden können, das Umsetzungsprodukt von Äthylenimin mit Keten (Patentschrift 735 008), das Umsetzungsprodukt von Äthylenimin mit Isocyansäure gemäß Patent 870 855, Umsetzungsprodukte von am Stickstoff disubstituierten Carbamid-

säurechloriden mit Äthylenimin gemäß Patent 858 847, Umsetzungsprodukte von Dicarbamidsäurechloriden mit Äthylenimin gemäß Patent 892 135, Umsetzungsprodukte von beispielsweise 4-Isocyanato-phenylmethylcarbamidsäurechlorid mit Äthylenimin gemäß Patent 850 613, Anlagerungsprodukte von Äthylenimin an Verbindungen mit reaktionsfähigen Kohlenstoffdoppelbindungen gemäß Patent 849 407, Umsetzungsprodukte von beispielsweise Phosphoroxchlorid, Phosgen, Thionylchlorid und Sulfurylchlorid mit Äthylenimin gemäß Patent 863 055, das Umsetzungsprodukt von Cyanurchlorid mit Äthylenimin gemäß Patent 859 025, Umsetzungsprodukte von beispielsweise Phosphorsäurediäthylamidchlorid oder Phosphorsäureäthylesterdichlorid mit Äthylenimin gemäß Patent 854 651, Anlagerungsprodukte von Äthylenimin an α , β -Olefin-carbonsäureester von mehr-

wertigen Alkoholen gemäß Patent 836 353, sonstige Äthyleniminverbindungen, wie sie im Patent 888 170 genannt sind.

Ferner kommen solche Äthyleniminverbindungen in Frage, die durch Umsetzung von Äthylenimin in Gegenwart säurebindender Mittel mit Säurechloriden, z. B. Carbonsäurechloriden, Sulfonsäurechloriden oder Chlorkohlensäureestern oder anderen Halogenverbindungen, z. B. α -Halogencarbonsäuren in Form ihrer Salze, Ester oder Amide hergestellt werden können. Auch solche Äthyleniminverbindungen, die durch Umsetzung von Estern, z. B. Oxalsäurediäthylestern, mit Äthylenimin erhältlich sind, kommen für das vorliegende Verfahren in Betracht.

Es hat sich ergeben, daß die Stabilität des Anions der verwandten Katalysatoren von erheblicher Bedeutung für den Polymerisationsverlauf ist. Katalysatoren mit sehr schwer polarisierbarem Anion wirken erheblich schneller und bereits in geringerer Konzentration als diejenigen, deren Anion weniger stabil ist.

Die erwähnten Katalysatoren können im Falle ihrer Mischbarkeit mit der zu polymerisierenden Substanz in reiner Form oder im Falle ihrer Nichtmischbarkeit

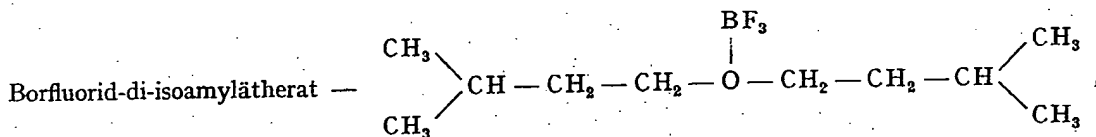
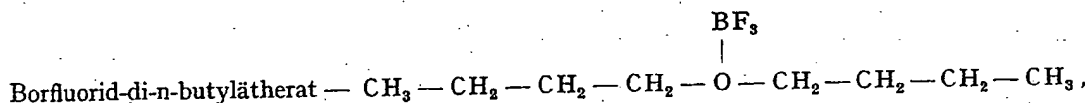
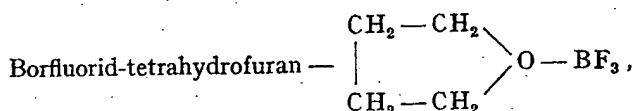
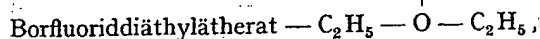
in Verbindung mit einem indifferenten Lösungsmittel zur Anwendung gelangen.

Man kann beispielsweise bei Zimmertemperatur arbeiten und während der Polymerisation gegebenenfalls kühlen. In besonderen Fällen kann es zweckmäßig sein, die Polymerisation bei sehr tiefer Temperatur durchzuführen. Die zur Anwendung kommenden Mengen an Katalysator können in weiten Grenzen variiert werden. Durch geeignete Auswahl des Katalysators und der Katalysatormenge sowie durch Regelung der Temperatur hat man es weitgehend in der Hand, den Verlauf der Polymerisation zu lenken.

Als Polymerisationskatalysatoren gemäß der Erfindung kommen beispielsweise in Betracht: sekundäre



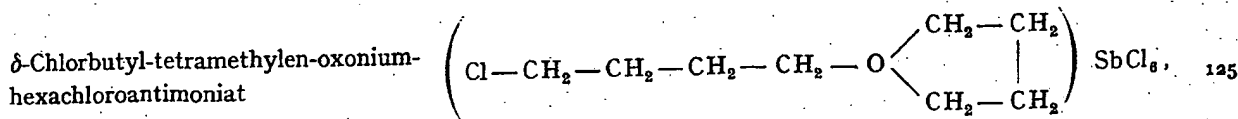
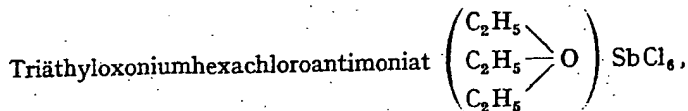
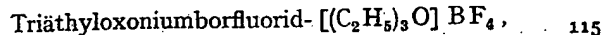
Oxoniumsalze vom Typus $\text{R}' - \text{O} - \text{R}''$, worin R' und R'' gleiche oder verschiedene Alkyle oder zusammen einen cyclischen Rest, Me ein Metallatom und X Halogen bedeuten, z. B.

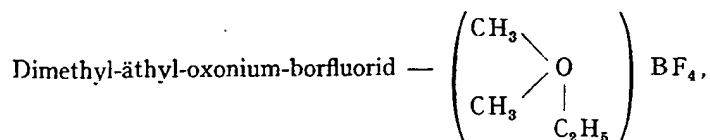


tertiäre Oxoniumsalze vom Typus $\left(\begin{array}{c} \text{R}' \\ \diagup \\ \text{R}'' \text{---} \text{O} \\ \diagdown \\ \text{R}''' \end{array} \right) \text{X}$,

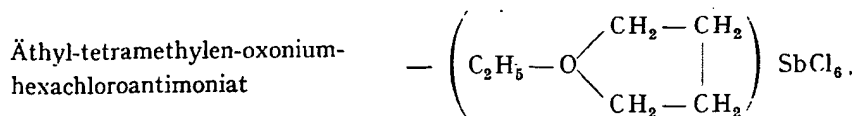
worin R' , R'' , R''' gleiche oder verschiedene Alkyle und R' und R'' zusammen auch einen cyclischen Rest, wie z. B. Dioxan, Tetrahydrofuran, Tetrahydropyran, und X ein schwer polarisierbares Anion, z. B. BF_4^- , SbCl_6^- , SbF_6^- , FeCl_4^- , bedeuten.

Als typische Vertreter dieser Klasse, deren Darstellung beispielsweise in nachstehenden Literaturstellen beschrieben ist: H. Meerwein und Mitarbeiter: Über tertiäre Oxoniumsalze, I. Mitteilung, J. pr. Chem. 147, S. 257 (1937), H. Gold, Diss. Marburg 1939, C. Willfang, Diss. Marburg 1937, erwähnen wir:



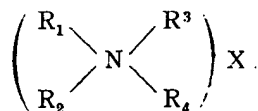


65



70

Ammoniumsalze vom Typus

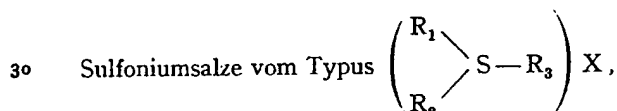


75

80

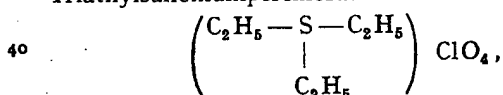
worin $\text{R}_1, \text{R}_2, \text{R}_3, \text{R}_4$ Wasserstoff, gleiche oder verschiedene Alkylreste, von denen auch zwei miteinander verbunden sein können, und X ein schwer polarisierbares Anion darstellen.

Als Vertreter dieser Klasse seien genannt: Ammoniumborfluorid, Ammoniumnitrat, Ammoniumper-sulfat, Triäthylmethyl-ammoniumsulfat, Tetraäthyl-ammoniumborfluorid, N-Äthylpyridiniumborfluorid, Pyridinperchlorat,



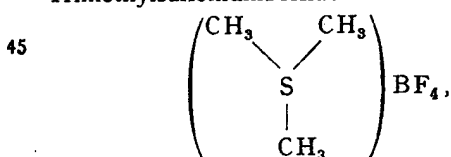
worin $\text{R}_1, \text{R}_2, \text{R}_3$ gleiche oder verschiedene aliphatische, gegebenenfalls miteinander verbundene, oder isocyclische Kohlenwasserstoffreste darstellen und X ein schwer polarisierbares Anion bedeutet. Zum Beispiel

Triäthylsulfoniumperchlorat —



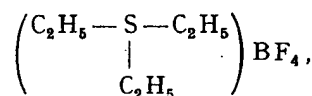
100

Trimethylsulfoniumborfluorid —



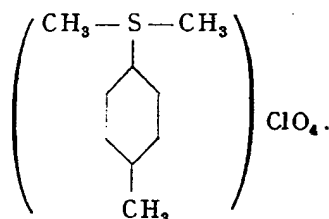
105

Triäthylsulfoniumborfluorid —



85

p-Tolyl-dimethylsulfonium-perchlorat —



90

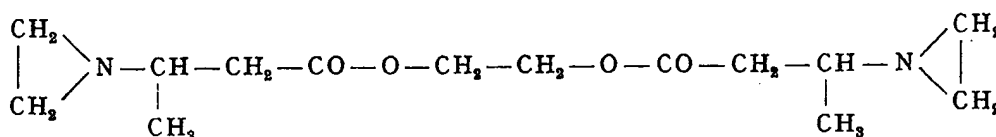
95

Die nach dem vorliegenden Verfahren erhältlichen Polymerisationsprodukte können als Myterial für Überzüge, Imprägnierungen und Formkörper dienen.

Beispiele

1. Zu 0,2 Volumteilen einer 5%igen Lösung von Borfluoriddiäthylätherat in Acetonitril gibt man bei Zimmertemperatur 10 Volumteile Bis-(β-äthylenimino-buttersäure)-glykolester der Formel:

110



115

Bereits nach 10 Minuten setzt leichte Erwärmung der homogenen Mischung ein. Nach 40 Minuten ist das Reaktionsgemisch zu einer durchsichtigen, glas-klaeren Masse erstarrt.

Nimmt man anstatt 0,2 Volumteile 0,3 Volumteile des obigen Katalysators, so ist bereits nach 15 Mi-

nuten völlige Härtung des Produktes unter ent-sprechend stärkerer Wärmeentwicklung eingetreten.

2. Zu 1 Volumteil β-Äthyleniminopropionsäure-methylester gibt man unter Rühren 0,1 Volumteile einer 5%igen Lösung von Borfluoridtetrahydrofuran in Acetonitril. Unter Aufsieden tritt Polymerisation

120

125

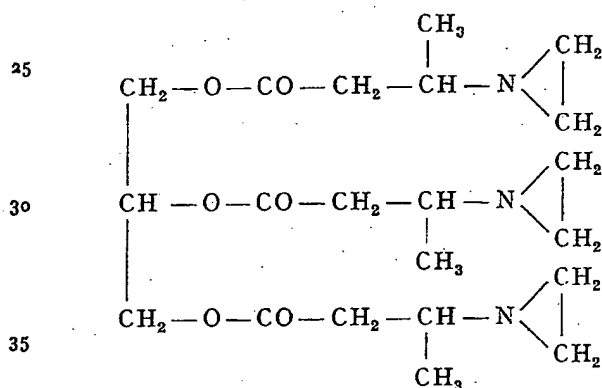
zu einem viskosen Öl ein. Das Polymerisat ist in Tetrahydrofuran löslich.

3. Zu 2,5 Volumteilen β -Äthyleniminopropionsäurenitril gibt man 0,1 bis 0,2 Volumteile einer 5%igen Lösung von Borfluorid-tetrahydrofuran in Nitromethan. Man beobachtet zunächst eine langsame Temperatursteigerung, dann setzt plötzlich eine sehr heftige Reaktion ein.

- Das Endprodukt stellt ein hochviskoses, farbloses Öl dar, das nach einiger Zeit zu einem festen Polymerisat härtet.

4. Zu 1 Volumteil β -Phenyläthyläthylenimin rührt man ohne Lösungsvermittler 0,1 Volumteile Borfluorid-n-dibutylätherat ein. Die anfangs leicht bewegliche Flüssigkeit polymerisiert innerhalb weniger Minuten zu einem Öl von klebriger Beschaffenheit.

5. Zu 0,6 Volumteilen einer 5%igen Lösung von Borfluorid-di-isoamylätherat in Nitromethan gibt man 10 Volumteile Bis-(β -äthyleniminobuttersäure)-glykolester oder 10 Volumteile Tris-(β -äthyleniminobuttersäure)-glycerinester der Formel:



- Bereits nach 5 Minuten setzt die Polymerisation unter Erwärmung ein. Das noch flüssige, anpolymerisierte Produkt kann man auf einer Platte zu einem Film gießen oder aber auch im Block in geeigneten Formen erhärten lassen. In beiden Fällen sind die erhaltenen Polymerisate durchsichtig.

6. Zu 1 Gewichtsteil β -Äthyleniminopropionsäuremethylester gibt man 0,1 Gewichtsteil δ -Chlorbutyltetramethylen-oxonium-hexachloroantimoniat unter Rühren. Sofort tritt unter lebhafter Erwärmung Polymerisation ein.

7. Zu 1 Gewichtsteil einer 5%igen Lösung von Triäthylloxoniumborfluorid in Acetonitril gibt man 10 Gewichtsteile Bis-(β -äthyleniminobuttersäure)-glykolester unter Rühren bei Zimmertemperatur ein. Statt der erwähnten Verbindung kann man auch eine Mischung mit z. B. Bis-(äthyleniminobuttersäure)-1, 3-butylester im Verhältnis 1 : 1 polymerisieren. Bereits nach $\frac{1}{4}$ Stunde ist Polymerisation eingetreten.

8. Zu 1 Gewichtsteil einer 5%igen Lösung von Triäthylloxoniumhexachloroantimoniat oder Äthyltetramethylen-oxoniumhexachloroantimoniat gibt man unter Rühren 10 Gewichtsteile Bis-(β -äthyleniminobuttersäure)-glykolester. Schon nach 10 Minuten ist das Reaktionsgemisch polymerisiert.

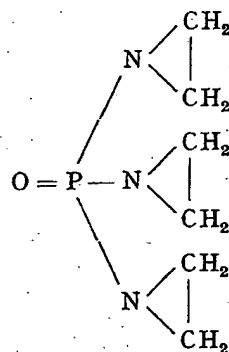
9. Zu 10 Volumteilen Bis-(β -äthyleniminobuttersäure)-glykolester gibt man 0,5 Volumteile einer 10%igen Lösung von Ammoniumpersulfat in Wasser. Bereits nach 1 Minute erfolgt Polymerisation unter starker Wärmeentwicklung.

10. Zu 1 Volumteil einer 10%igen wäßrigen Lösung von Ammoniumnitrat gibt man 10 Volumteile Bis-(β -äthyleniminobuttersäure)-glykolester. Es erfolgt glatte Lösung. Bereits nach 10 Minuten ist das Gemisch zu einer festen Masse polymerisiert. Nimmt man anstatt 1 Volumteil der wäßrigen 10%igen Ammoniumnitratlösung 0,7 oder 0,5 Volumteile, so braucht die Polymerisation bis zum festen Endprodukt entsprechend mehr Zeit. Bei Anwendung von 0,7 Volumteilen Katalysator hat sich nach etwa 45 Minuten ein hochviskoses, farbloses Polymerisat gebildet. Nach 1 Stunde ist Erstarrung eingetreten.

11. Zu 2 Volumteilen β -Äthyleniminopropionsäuremethylester gibt man 0,5 Volumteile einer 5%igen wäßrigen Lösung von Ammoniumnitrat. Es tritt vollkommene Mischung ein. Unmittelbar darauf erwärmt sich die klare Lösung. Nach etwa 5 Minuten wird sie unter Steigerung der Erwärmung trübe und viskoser.

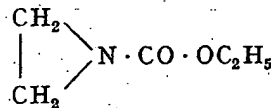
- Verwendet man anstatt β -Äthyleniminopropionsäuremethylester- β -Äthyleniminopropionsäurenitril, so verläuft die Polymerisation unter sonst gleichen Bedingungen mit großer Heftigkeit unter Aufschäumen. Man erhält ein festes Polymerisat.

12. 1,5 Volumteile Trisäthyleniminphosphinoxid der Formel



- versetzt man bei 0° mit 0,1 Volumteilen Borfluorid-Tetrahydrofuran. Sofort tritt unter Erwärmung Polymerisation zu einer gallertartigen Masse ein.

13. 1,5 Volumteile Äthyleniminurethan der Formel



- werden bei Raumtemperatur mit 0,05 oder 0,1 Volumteilen Di-n-butylborfluoridätherat versetzt; sofort tritt unter Aufsieden Polymerisation zu einem Öl ein.

14. 0,3 Volumteile einer 5%igen wäßrigen Lösung von Pyridinperchlorat versetzt man mit 10 Volum-

teilen Bis-(β -äthyleniminobuttersäure)-glykolester. Bereits nach 3 Minuten ist Polymerisation zu einer festen Masse eingetreten.

- 5 15. Zu 1,5 Volumteilen Phenyl-methyl-äthylenharnstoff gibt man tropfenweise etwa 0,8 Volumteile Borfluoriddiäthylätherat. Unter Erwärmen und Aufsieden tritt Polymerisation zu einem klebrigen Öl ein, das im Verlaufe der Zeit fest wird.

PATENTANSPRUCH:

Verfahren zur Herstellung stickstoffhaltiger 10 Polymerisationsprodukte, dadurch gekennzeichnet, das man Verbindungen, die den Äthyleniminrest ein- oder mehrmals enthalten, mit Oxonium-, Ammonium- oder Sulfoniumsalzen mit schwer polarisierbarem Anion als Katalysatoren poly- 15 merisiert.